

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

20.6.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

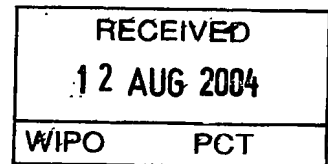
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 6月30日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-186835

[ST. 10/C]: [JP 2003-186835]

出 願 人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

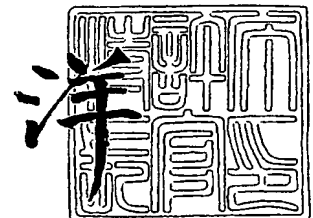


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 7月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 2711050016

【提出日】 平成15年 6月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01J 17/16

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 宮前 雄一郎

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 青木 正樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 杉本 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 瀬戸口 広志

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 日比野 純一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 田中 好紀

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 プラズマディスプレイ装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は緑色蛍光体を有し、当該緑色蛍光体は、一般式 $M_{1-a} (Ga_{1-x}Al_x)_2O_4 : Mn_a$ (ただし、MはZn、Mg、Ca、Srの内のいずれか一種)、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a) (Ga_{1-x}Al_x)_3 (BO_3)_4 : Tb_y$ 、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a) (Ga_{1-x}Al_x)_3 (BO_3)_4 : Ce_y, Tb_y$ 、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a) BO_3 : Tb_y$ または一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)_3 (Ga_{1-x}Al_x)_5 O_{12} : Tb_y$ の中から選ばれる少なくとも一種からなることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

【請求項 2】 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は緑色蛍光体を有し、当該緑色蛍光体は、一般式 $M_{1-a} (Ga_{1-x}Al_x)_2O_4 : Mn_a$ (ただし、MはZn、Mg、Ca、Srの内のいずれか一種) と、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a) (Ga_{1-x}Al_x)_3 (BO_3)_4 : Tb_y$ または $(Y_{1-a-y}Gd_a) (Ga_{1-x}Al_x)_3 (BO_3)_4 : Ce_y, Tb_y$ との混合蛍光体からなることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

【請求項 3】 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は緑色蛍光体を有し、当該緑色蛍光体は、一般式 $M_{1-a} (Ga_{1-x}Al_x)_2O_4 : Mn_a$ (ただし、MはZn、Mg、Ca、Srの内のいずれか一種) と、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a) BO_3 : Tb_y$ との混合蛍光体からなることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

【請求項 4】 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放

電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は緑色蛍光体を有し、当該緑色蛍光体は、一般式 $M_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn_a$ （ただし、MはZn、Mg、Ca、Srの内のいずれか一種、）と、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}:Tb_y$ との混合蛍光体からなることを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

【請求項5】 一般式 $M_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn_a$ （ただし、MはZn、Mg、Ca、Srの内のいずれか一種）において、 a が $0.01 \leq a \leq 0.06$ 、 x が $0.1 \leq x \leq 1$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のプラズマディスプレイ装置。

【請求項6】 一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Tb_y$ または $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Ce_y, Tb_y$ において、 a が $0 \leq a \leq 1$ 、 x が $0.1 \leq x \leq 1$ 、 y が $0.02 \leq y \leq 0.4$ であることを特徴とする請求項1または2記載のプラズマディスプレイ装置。

【請求項7】 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、各放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、当該蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイパネルを備えたプラズマディスプレイ装置であって、前記蛍光体層は緑色、青色及び赤色の蛍光体を有し、当該緑色蛍光体は、スピネル系、イットリア系及びスピネル系とイットリア系の混合系で構成し、青色蛍光体は $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ あるいは $BaSrMgAl_{10}O_{17}:Eu$ で構成し、赤色蛍光体は $Y_2O_3:Eu$ あるいは $(Y, Gd)BO_3:Eu$ で構成したことを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えばテレビなどの画像表示に用いられるプラズマディスプレイ装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、コンピュータやテレビなどの画像表示に用いられているカラー表示デバイスにおいて、プラズマディスプレイパネル（以下PDPという）を用いた表示装置は、大型で薄型軽量を実現することのできるカラー表示デバイスとして注目されている。

【0003】

PDPは、いわゆる3原色（赤、緑、青）を加法混色することにより、フルカラー表示を行っている。このフルカラー表示を行うために、PDPには3原色である赤（R）、緑（G）、青（B）の各色を発光する蛍光体層が備えられ、この蛍光体層を構成する蛍光体粒子はPDPの放電セル内で発生する紫外線により励起され、各色の可視光を生成している。

【0004】

上記各色の蛍光体に用いられる化合物としては、例えば赤色を発光し正（+）に帯電する（Y、Gd） $\text{BO}_3:\text{Eu}^{3+}$ や $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、緑色を発光し負（-）に帯電する $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 、青色を発光し正（+）に帯電する $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ が知られている（例えば、非特許文献1参照）。

【0005】

これらの各蛍光体は、所定の原材料を混ぜ合わせた後、1000℃以上の高温で焼成することにより固相反応されて作製される（例えば、非特許文献2参照）。

【0006】

また、前記従来の蛍光体の赤色、緑色、青色の組み合わせにおいて、緑色のみが（-）に帯電しており、そのため蛍光体上に蓄えられる電荷量が赤色、青色と大きく異なり、放電ミスが起こり易いと言う課題がある。

【0007】

そこで、帯電量をなるべく赤色、青色に近づけるため（+）帯電を有する $\text{YBO}_3:\text{Tb}$ と $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ を混合して放電ミスをなくす方法（特許文献1）や、（+）帯電を有する $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ 、 $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Mn}$ と、同じく（+）帯電を有する（Y、Gd） $\text{BO}_3:\text{Tb}$ 、 $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ の組み合わせによって、放電特性や輝度劣化の改善を図る（特許文献2）試みが考えら

れている。

【0008】

【非特許文献1】

O plus E・1996年2月 No. 195 pp99-100

【非特許文献2】

蛍光体ハンドブック P219、225 オーム社

【特許文献1】

特開2001-236893号公報

【特許文献2】

特開2003-7215号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら従来の蛍光体材料の組み合わせで、PDP中のXeガスを高濃度化して高輝度なPDPを作製する場合、特に緑色蛍光体については、以下に述べる課題がある。

【0010】

青色に $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、緑色に $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 、赤色に(Y、Gd) $\text{BO}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ の組み合わせで作製したパネルは、これらの蛍光体の内、青色蛍光体と赤色蛍光体の表面の電荷は正(+)帯電になっているが、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ からなる緑色蛍光体の場合は、蛍光体の製造上ZnOに対する SiO_2 の割合が、化学量論比($2\text{ZnO}/\text{SiO}_2$)よりも SiO_2 が多く($1.5\text{ZnO}/\text{SiO}_2$)になっているため、 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ 結晶の表面は SiO_2 で覆われており、蛍光体表面は負(-)に帯電している。一般にPDPにおいて負に帯電している蛍光体と正(+)に帯電している蛍光体とが混在していると、パネルの駆動時、特に全面点灯後に全面消去を行うと、負(-)帯電の蛍光体上にのみマイナスの電荷が残り、表示のための電圧を印加した際、放電バラツキ、あるいは放電が発生しない放電ミスが発生すると言う課題がある。特に、これらの課題は、PDPの輝度や効率を向上させるために、放電ガス中のXeの量を5%以上にすると、顕著になることがわかった。

【0011】

また、特に緑色に使用されている $Zn_2SiO_4:Mn$ はその表面が SiO_2 で覆われているため、非常にガスを吸着しやすい状態になっている。すなわち $Zn_2SiO_4:Mn$ は水 (H_2O)、 CO 、 CO_2 、あるいは有機バインダー類の分解物である炭化水素系ガス (C_xH_y) を多く吸着しており、それがパネル封着後のエージング工程でガス化してパネル内に放出され、 MgO の表面に吸着し、放電特性の悪化につながる。これらのガスが青色蛍光体である $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ や緑色蛍光体である $Zn_2SiO_4:Mn$ の表面に吸着し、そこで表面反応を起こし、輝度劣化や色度の y 値が青色の場合上昇し、パネルの色温度が低下することによる色ずれを起こすと言う課題があった。

【0012】

一方、表面が負帯電である緑色蛍光体 $Zn_2SiO_4:Mn$ と、正帯電の緑色蛍光体である $ReBO_3:Tb$ (Re は希土類元素: Sc 、 Y 、 La 、 Ce 、 Gd) とを混合して見かけ上、蛍光体層が正 (+) 帯電となるようにし、青色、赤色はそれぞれ正帯電の $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 、 $(Y, Gd)BO_3:Eu$ を用いる組み合わせとしたパネルが考えられており、電荷のアンバランスによる放電ミスはある程度改善されているが、 Xe ガス濃度が高くなると放電ミスが増加する。

【0013】

また、この放電ミス以外に、この緑色の組み合わせではやはり、 H_2O と C_xH_y を吸着し易い Zn_2SiO_4 が存在するので、上述したように、放電中にパネル内に放出される H_2O 、 CO 、 CO_2 あるいは C_xH_y ガスによって MgO が劣化し、放電のばらつきや放電ミス等の放電特性の悪化が起こる。その上にこれらのガスと $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 、 $Zn_2SiO_4:Mn$ との表面反応によって、輝度劣化や色ずれが生じると言う課題があった。

【0014】

さらに、緑色蛍光体として、(-) 帯電の Zn_2SiO_4 に変えて、すべて (+) 帯電の $BaAl_{12}O_{17}:Mn$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Mn$ 、 $(Y, Gd)BO_3:Tb$ 、あるいは $LaPO_4:Tb$ の5種類の蛍光体の内のいずれかを組合せて

緑色として使用し、青色に $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 、赤色に $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ や $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ を使用する組み合わせであれば、すべて (+) 帯電であり、放電ミスはある程度解決できる。

【0015】

しかしながら、放電ガス中の Xe の量が 5% を超えると（特に 10% を超えると）、放電電圧が上昇し、それに伴って放電ミスや放電ばらつきが増加するという課題が発生する。また、この放電特性の劣化以外に、これらの緑色蛍光体の内、特に $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ 、 $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Mn}$ は結晶系自体に欠陥が多く存在し、水 (H_2O) や炭化水素 (C_xH_y) を吸着し易く、 $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ はやはり結晶系内に PO_4 を有しているため、水 (H_2O) や炭化水素 (C_xH_y) を吸着しやすい。そのため、パネルのエイジング中に H_2O や C_xH_y がパネル内に放出され、これらのガスが蛍光体表面で化学反応を起こし、長時間のパネル点灯での輝度劣化が大きくなり、青色や緑色の輝度が劣化すると、全面白表示した時色温度が低下し、画面が黄色っぽくなるというパネルの色ずれが起こる課題がある。

【0016】

本発明はこのような課題に鑑みなされたもので、帯電をすべて正 (+) にするとともに、水 (H_2O)、 CO (一酸化炭素)、 CO_2 (炭酸ガス) あるいは炭化水素 (C_xH_y) の吸着や反応の少ない緑色蛍光体を備えたプラズマディスプレイ装置を提供することを目的とする。

【0017】

【課題を解決するための手段】

この目的を達成するために本発明は、一般式 $\text{M}_{1-a}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4:\text{Mn}_a$ (ただし、 M は Zn 、 Mg 、 Ca 、 Sr の内のいずれか一種)、一般式 $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_y)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}_y$ 、一般式 $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_y)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}_y, \text{Tb}_y$ 、一般式 $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_y)\text{BO}_3:\text{Tb}_y$ または一般式 $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_y)_3(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_5\text{O}_{12}:\text{Tb}_y$ の中から選ばれる少なくとも一種からなる緑色蛍光体により緑色蛍光体層を構成したものである。

【0018】

すなわち、輝度が高く、正 (+) 帯電を有し、水や炭化水素ガスと反応しにくい緑色蛍光体として、 $Zn(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn$ 、 $Mg(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn$ 、 $Ca(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn$ 、 $Sr(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn$ 、 $(Y,Gd)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Tb$ 、 $(Y,Gd)BO_3:Tb$ 、 $(Y,Gd)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Ce$ 、 Tb 、 $Y_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}:Tb$ 、 $ZnAl_2O_4:Mn$ の中から選ばれるいずれか一種の蛍光体、または一種以上を組合せた混合蛍光体を用いたものである。

【0019】

このような構成によれば、すべて (+) 帯電のため、蛍光体上に蓄えられる電荷がほぼ等しくなるので、アドレス放電時の R、G、B の放電ばらつきがなくなることで放電ミスがなくなる。従来例と違い、前記緑色蛍光体中には Al、Y 等の電子放出量 γ が高く、また母体自身、水や炭化水素系ガスの吸着量の少ない酸化物で構成しているため、Xe ガスの量が 5 % 以上のパネルでも従来の緑色蛍光体を使用した時のように放電電圧の上昇が少ない。従って、Xe 分圧を上昇させて高輝度化しても、パネル駆動時のアドレス放電の電圧があまり上昇しないため、放電ミスが少なくなる。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の一実施の形態によるプラズマディスプレイ装置について図面を参照しながら説明する。

【0021】

図 1 は PDP における前面ガラス基板を取り除いた概略平面図であり、図 2 は PDP の画像表示領域における部分断面斜視図である。なお、図 1 においては、表示電極群、表示スキャン電極群、アドレス電極群の本数などについては分かり易くするため一部省略して図示している。両図を参照しながら PDP の構造について説明する。

【0022】

図 1 に示すように、PDP 100 は、前面ガラス基板 101 (図示せず) と、

背面ガラス基板 102 と、N本の表示電極 103 と、N本の表示スキャン電極 104（N本目を示す場合はその数字を付す）と、M本のアドレス電極 107（M本目を示す場合はその数字を付す）と、斜線で示す気密シール層 121 からなり、各電極 103、104、107 による 3 電極構造の電極マトリックス構成を有しており、表示スキャン電極 104 とアドレス電極 107 との交点にセルが形成されている。なお、122 は前面ガラス基板 101 と背面ガラス基板 102 により形成される放電空間、123 は表示領域である。

【0023】

この PDP 100 は、図 2 に示すように、前面ガラス基板 101 の 1 主面上に表示電極 103、表示スキャン電極 104、誘電体ガラス層 105 及び MgO 保護層 106 が配設された前面パネルと、背面ガラス基板 102 の 1 主面上にアドレス電極 107、誘電体ガラス層 108、隔壁 109 及び蛍光体層 110R、G、B が配設された背面パネルとが張り合わされ、この前面パネルと背面パネルとの間に形成される放電空間 122 内に放電ガスが封入された構成であり、図 3 に示す PDP 駆動装置 150 に接続されてプラズマディスプレイ装置を構成している。

【0024】

プラズマディスプレイ装置の駆動時には、図 3 に示すように、PDP 100 の各電極に表示ドライバ回路 153、表示スキャンドライバ回路 154、アドレスドライバ回路 155 を接続し、コントローラ 152 の制御に従い、点灯させようとするセルにおいて表示スキャン電極 104 とアドレス電極 107 に電圧を印加することによりその間でアドレス放電を行った後に、表示電極 103、表示スキャン電極 104 間にパルス電圧を印加して維持放電を行う構成である。この維持放電により、当該セルにおいて紫外線が発生し、この紫外線により励起された蛍光体層が発光することでセルが点灯するもので、この各色セルの点灯、非点灯の組み合わせによって画像が表示される。

【0025】

次に、上述した PDP 100 について、その製造方法を説明する。

【0026】

前面パネルは、前面ガラス基板 101 上に、まず各 N 本の表示電極 103 及び表示スキャン電極 104（図 2 においては各 2 本のみ表示している。）を交互にかつ平行にストライプ状に形成した後、その電極を誘電体ガラス層 105 で被覆し、さらに誘電体ガラス層 105 の表面に MgO 保護層 106 を形成することによって作製される。表示電極 103 及び表示スキャン電極 104 は、銀からなる電極であって、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷により塗布した後、焼成することによって形成される。

【0027】

誘電体ガラス層 105 は、酸化鉛系や酸化亜鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷で塗布した後、所定温度で所定時間、例えば 560℃ で 20 分焼成することによって、所定の層の厚み（約 20 μm ）となるように形成する。上記鉛系のガラス材料を含むペーストとしては、例えば PbO（70 wt %）、 B_2O_3 （15 wt %）、 SiO_2 （10 wt %）、及び Al_2O_3 （5 wt %）と有機バインダー（ α -ターピネオールに 10 % のエチルセルローズを溶解したもの）との混合物が使用される。ここで、有機バインダーとは樹脂を有機溶媒に溶解したものであり、エチルセルローズ以外に、樹脂としてアクリル樹脂、有機溶媒としてブチルカービトールなども使用することができる。さらに、こうした有機バインダーに分散剤、例えばグリセルトリオレートを混入させてもよい。

【0028】

MgO 保護層 106 は、酸化マグネシウム（MgO）からなるものであり、例えばスパッタリング法や CVD 法（化学蒸着法）によって層が所定の厚み（約 0.5 μm ）となるように形成される。

【0029】

背面パネルは、まず背面ガラス基板 102 上に、電極用の銀ペーストをスクリーン印刷し、その後焼成することによって M 本のアドレス電極 107 が列設された状態に形成される。その上に酸化鉛系や酸化亜鉛系のガラス材料を含むペーストをスクリーン印刷法で塗布されて誘電体ガラス層 108 が形成され、同じく酸化鉛系や酸化亜鉛系のガラス材料を含む感光性ペーストをスクリーン印刷法により所定のピッチで繰り返し塗布した後、焼成することによって隔壁 109 が形成

される。この隔壁 109 により、放電空間 122 はライン方向に一つのセル（単位発光領域）毎に区画される。

【0030】

図 4 は、PDP 100 の断面図である。図 4 に示すように、隔壁 109 の間隙寸法 W が一定値、例えば 32 インチ～50 インチの HD-TV の場合は $130\ \mu\text{m}$ ～ $240\ \mu\text{m}$ 程度に規定される。そして、隔壁 109 と隔壁 109 の間の溝に、表面が (+) に帯電している酸化イットリウム系赤色蛍光体 (R) と、表面が (+) に帯電している β -アルミナ結晶構造を持つ青色蛍光体 (B) と、表面が (+) 帯電している $\text{M}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4:\text{Mn}$ （ただし M は、Zn、Mg、Ca、Sr の内のいずれか一種）のアルミニウムを含有するスピネル系の緑色蛍光体と同じく (+) 帯電を有する $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{BO}_3:\text{Tb}$ 、 $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}$ 、 $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}$ 、 Tb 、 $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_a)_3(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_5\text{O}_{12}:\text{Tb}_y$ のイットリア含有のアルミン酸塩系の緑色蛍光体とを混合した緑色蛍光体 (G) の各蛍光体粒子を用い、有機バインダーによりペースト状とした各蛍光体インキを隔壁内に塗布し、これを 500°C の温度で焼成して有機バインダーを焼失させることによって、各蛍光体粒子が結着してなる蛍光体層 110R、110G、110B が形成される。この蛍光体層 110R、110G、110B のアドレス電極 107 上における積層方向の厚み L は、各色蛍光体粒子の平均粒径のおよそ 8～25 倍程度に形成することが望ましい。すなわち、蛍光体層に一定の紫外線を照射したときの輝度（発光効率）を確保するために、蛍光体層は、放電空間において発生した紫外線を透過させることなく吸収するために蛍光体粒子が最低でも 8 層、好ましくは 20 層程度積層された厚みを保持することが望ましい。これは、それ以上の厚みとなれば、蛍光体層の発光効率はほとんどサチュレートしてしまうとともに、20 層程度積層された厚みを超えると、放電空間 122 の大きさを十分に確保できなくなるからである。

【0031】

このようにして作製された前面パネルと背面パネルは、前面パネルの各電極と背面パネルのアドレス電極とが直交するように重ね合わせられるとともに、パネ

ル周縁に封着用ガラスを介在させ、これを例えば450℃程度で15分間焼成して気密シール層121を形成させることにより封着される。そして、一旦放電空間122内を高真空、例えば、 1×10^{-4} Paに排気した後、放電ガス、例えば、He-Xe系、Ne-Xe系、He-Ne-Xe系、Ne-Kr-Xe系の不活性ガスでXeの分圧5%以上の不活性ガスを所定の圧力(50 KPa~80 KPa)で封入することによってPDP100が作製される。次にこのパネルを放電電圧175 Vで200 KHzで5時間エージングを行った。

【0032】

図5は、蛍光体層110R、110G、110Bを形成する際に用いるインキ塗布装置200の概略構成図である。図5に示すように、インキ塗布装置200は、サーバ210、加圧ポンプ220、ヘッダ230を備え、蛍光体インキを蓄えるサーバ210から供給される蛍光体インキは、加圧ポンプ220によりヘッダ230に加圧されて供給される。ヘッダ230にはインキ室230a及びノズル240が設けられており、加圧されてインキ室230aに供給された蛍光体インキは、ノズル240から連続的に吐出されるように構成されている。このノズル240の口径Dは、ノズルの目づまり防止のため、30 μ m以上で、かつ塗布の際の隔壁からのはみ出し防止のために隔壁109間の間隔W(約130 μ m~200 μ m)以下にすることが望ましく、通常30 μ m~130 μ mに設定される。

【0033】

ヘッダ230は、図示しないヘッダ走査機構によって直線的に駆動されるように構成されており、ヘッダ230を走査させるとともにノズル240から蛍光体インキ250を連続的に吐出することにより、背面ガラス基板102上の隔壁109間の溝に蛍光体インキが均一に塗布される。ここで、使用される蛍光体インキの粘度は25℃において、1500~30000 CPの範囲に保たれている。

【0034】

なお、上記サーバ210には図示しない攪拌装置が備えられており、その攪拌により蛍光体インキ中の粒子の沈殿が防止される。またヘッダ230は、インキ室230aやノズル240の部分も含めて一体成形されたものであり、金属材料

を機器加工ならびに放電加工することによって作製されたものである。

【0035】

また、蛍光体層を形成する方法としては、上記方法に限定されるものではなく、例えばフォトリソ法、スクリーン印刷法及び蛍光体粒子を混合させたフィルムを配設する方法などの種々の方法を利用することができる。

【0036】

蛍光体インキは、各色蛍光体粒子、バインダー、溶媒とが混合され、1500～50000センチポアズ（CP）となるように調合されたものであり、必要に応じて、界面活性剤、シリカ、分散剤（0.1～5wt%）等を添加してもよい。

【0037】

この蛍光体インキに調合される赤色蛍光体としては、 $(Y, Gd)_{1-x}BO_3:Eu_x$ 、または $Y_{2-x}O_3:Eu_x$ で表される好ましい化合物が用いられる。これらは、その母体材料を構成するY元素の一部がEuに置換された化合物である。ここで、Y元素に対するEu元素の置換量Xは、 $0.05 \leq X \leq 0.20$ の範囲となることが好ましい。これ以上の置換量とすると、輝度は高くなるものの輝度劣化が著しくなることから実用上使用できにくくなると考えられる。一方、この置換量以下である場合には、発光中心であるEuの組成比率が低下し、輝度が低下して蛍光体として使用できなくなるためである。

【0038】

緑色蛍光体としては、表面が正に帯電したスピネル系の $M_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn_a$ （ただし、MはZn、Mg、Ca、Srで、aの好ましい範囲は $0.01 \leq a \leq 0.06$ 、xの好ましい範囲は、 $0.1 \leq x \leq 1.0$ ）あるいは、イットリア系の $(Y_{1-a-y}Gd_a)BO_3:Tb_y$ 、 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Tb_y$ 、 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Ce_y$ 、 Tb_y 、 $Y_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}:Tb$ で表される化合物及びこれら蛍光体の混合が用いられる。ここでGaに対するAlの置換量x、Yに対するGdの置換量a、Yに対するTbの置換量yはそれぞれ、 $0.1 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.4$ の範囲となることが好ましい。

【0039】

青色蛍光体としては、 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、または $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ で表される化合物が用いられる。 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ 、 $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ は、その母体材料を構成する Ba 元素の一部が Eu あるいは Sr に置換された化合物である。ここで、Ba 元素に対する Eu 元素の置換量 X は、上記と同様の理由により、前者の青色蛍光体は $0.03 \leq X \leq 0.20$ 、 $0.1 \leq Y \leq 0.5$ の範囲となることが好ましい。

【0040】

これらの蛍光体の合成方法については後述する。蛍光体インキに調合されるバインダーとしては、エチルセルローズやアクリル樹脂を用い（インキの 0.1～10wt% を混合）、溶媒としては、 α -ターピネオール、ブチルカービトールを用いることができる。なお、バインダーとして、PMA や PVA などの高分子を、溶媒として、ジエチレングリコール、メチルエーテルなどの有機溶媒を用いることもできる。

【0041】

本実施の形態においては、蛍光体粒子には、固相焼成法、水溶液法、噴霧焼成法、水熱合成法により製造されたものが用いられる。

【0042】

①青色蛍光体

($Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ について)

まず、混合液作製工程において、原料となる、硝酸バリウム $Ba(NO_3)_2$ 、硝酸マグネシウム $Mg(NO_3)_2$ 、硝酸アルミニウム $Al(NO_3)_3$ 、硝酸ユーロピウム $Eu(NO_3)_3$ をモル比が $1-x:1:10:x$ ($0.03 \leq x \leq 0.25$) となるように混合し、これを水性媒体に溶解して混合液を作製する。この水性媒体にはイオン交換水、純水が不純物を含まない点で好ましいが、これらに非水溶媒（メタノール、エタノールなど）が含まれていても使用することができる。

【0043】

次に水和混合液を金あるいは白金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容

器に入れて、例えばオートクレーブなどの加圧しながら加熱する事ができる装置を用い、高圧容器中で所定温度（100～300℃）、所定圧力（0.2MPa～10MPa）の下で水熱合成（12～20時間）を行う。

【0044】

次に、この粉体を還元雰囲気下（例えば水素を5%、窒素を95%含む雰囲気）で、所定温度、所定時間（例えば、1350℃で2時間）焼成し次にこれを分級することにより所望の青色蛍光体 $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ を得ることができる。次にこの粉体を水や炭化水素系ガスの吸着サイトを減少させるために、酸素-窒素中700℃～1000℃でアニールして（Euの2価1部を3価にして）、酸素欠陥を取り除く。

【0045】

また、前記水和混合物を金あるいは、白金の容器に入れずに、この水和混合物をノズルから高温炉に吹き付けて蛍光体を合成する噴霧法によっても青色蛍光体を作製できる。

【0046】

（ $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ について）

この蛍光体は、上述した $Ba_{1-x}MgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ と原料が異なるのみで固相反応法で作製する。以下、その使用する原料について説明する。

【0047】

原料として、水酸化バリウム $Ba(OH)_2$ 、水酸化ストロンチウム $Sr(OH)_2$ 、水酸化マグネシウム $Mg(OH)_2$ 、水酸化アルミニウム $Al(OH)_3$ 、水酸化ユーロピウム $Eu(OH)_2$ を必要に応じたモル比となるように秤量し、これらをフラックスとしての AlF_3 と共に混合し、所定の温度（1300℃～1400℃）と焼成時間（12～20時間）を経ることにより、 Mg 、 Al を4価のイオンで置換した $Ba_{1-x-y}Sr_yMgAl_{10}O_{17}:Eu_x$ を得ることができる。この方法により、蛍光体粒子の平均粒径は、0.1μm～3.0μm程度のものが得られる。

【0048】

次にこれを還元雰囲気下、例えば水素を5%、窒素を95%の雰囲気です定の

1000℃～1600℃の温度で2時間焼成した後、空気分級機によって分級して蛍光体粉を作製する。次にこれを水や炭化水素系ガスの吸着サイトをなくすために、酸素-窒素中700℃～1000℃でアニールして(Euの2価の1部を3価にして)酸素欠陥を取り除く。

【0049】

なお蛍光体の原料として、酸化物、硝酸塩、水酸化物を主に用いたが、Ba、Sr、Mg、Al、Eu、等の元素を含む有機金属化合物、例えば金属アルコキシド、やアセチルアセトン等を用いて、蛍光体を作製することもできる。

【0050】

②緑色蛍光体

(M(Ga_{1-x}Al_x)₂O₄:Mn、(Y_{1-x}Gd_x)Al₃(BO₃)₄:Tbについて)

まず、スピネル系のM(Ga_{1-x}Al_x)₂O₄:Mnについて、発光物質であるMnは、M(Mは、Zn、Mg、Ca、Srの内のいずれか一種)と置換するため、前記化学式は、(M_{1-a}Mn_a)(Ga_{1-x}Al_x)₂O₄と記述される。ここで、固相法で作製する場合の原料である、酸化亜鉛ZnO(MがZnの場合)、酸化ガリウムGa₂O₃、酸化アルミニウムAl₂O₃、発光物質である炭酸マンガンMnO₂を、その組成が(Zn_{1-a}Mn_a)(Ga_{1-x}Al_x)₂O₄となるように、必要に応じた酸化物のモル比とa、xの値を決めて配合し、次に、少量のフลักス(AlF₃、NH₄F)とこれらの配合物を混合する。

【0051】

次に、これを950℃～1300℃の温度で空气中で2時間焼成する。MがMg、Ca、Srの場合も同様にして蛍光体を作製する。次に、これを凝集物がはぐれる程度に軽く粉碎後、これを窒素中あるいは窒素-水素中900℃～1200℃で焼成し、これを粉碎した後、水や炭化水素ガスの吸着サイトを低減するため、酸素あるいは酸素-窒素中で500℃～900℃でアニールして酸素欠陥を取り除き、正に帯電する緑色蛍光体を作製する。

【0052】

また、イットリウム系緑色蛍光体を作製する場合は、スピネル系と同様にして

、原料となる酸化イットリウム (Y_2O_3)、酸化ガドリニウム (Gd_2O_3)、酸化ガリウム (Ga_2O_3)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化硼素 (B_2O_3)、及び発光物質である酸化テルビウム (Tb_2O_3) をそれぞれの蛍光体の組成に応じて、配合し、少量のフラックスと共に混合した後、 $900^{\circ}C \sim 1300^{\circ}C$ で空気中で4時間焼成する。

【0053】

次に、これを凝集物がはぐれる程度に軽く粉砕した後、これを窒素中あるいは窒素-水素中で $900^{\circ}C \sim 1200^{\circ}C$ で焼成し、これを粉砕した後、水や炭化水素ガスの吸着サイトを低減するため、酸素あるいは酸素-窒素中で $500^{\circ}C \sim 900^{\circ}C$ でアニールして酸素欠陥を取り除き、正に帯電する緑色蛍光体を作製する。

【0054】

③赤色蛍光体

($(Y, Gd)_{1-X}BO_3 : Eu_X$ について)

混合液作製工程において、原料である、硝酸イットリウム $Y_2(NO_3)_3$ と水硝酸ガドリニウム $Gd_2(NO_3)_3$ とホウ酸 H_3BO_3 と硝酸ユーロピウム $Eu_2(NO_3)_3$ を混合し、モル比が $1-X : 2 : X$ ($0.05 \leq X \leq 0.20$) (Y と Gd の比は65対35) となるように混合し、次にこれを空気中で $1200^{\circ}C \sim 1350^{\circ}C$ で2時間熱処理した後、分級して赤色蛍光体を得る。赤色は空気中で焼成しているため、酸素-窒素中でアニールしなくても酸素欠陥が比較的少ないが、分級工程で欠陥が生じることがあり、アニールすることが好ましい。

【0055】

($Y_{2-X}O_3 : Eu_X$ について)

混合液作製工程において、原料である、硝酸イットリウム $Y_2(NO_3)_3$ と硝酸ユーロピウム $Eu_2(NO_3)_3$ を混合し、モル比が $2-X : X$ ($0.05 \leq X \leq 0.30$) となるようにイオン交換水に溶解して混合液を作製する。

【0056】

次に、水和工程において、この水溶液に対して塩基性水溶液 (例えば、アンモニア水溶液) を添加し、水和物を形成させる。

【0057】

その後、水熱合成工程において、この水和物とイオン交換水を白金や金などの耐食性、耐熱性を持つものからなる容器中に入れ、例えばオートクレーブを用いて高压容器中で温度100～300℃、圧力0.2M～10MPaの条件下で3～12時間水熱合成を行う。その後、得られた化合物の乾燥を行い、所望の $Y_{2-x}O_3:Eu_x$ が得られる。

【0058】

次に、この蛍光体を空气中で1300℃～1400℃で2時間アニールした後分級して赤色蛍光体とする。この水熱合成工程により、得られる蛍光体は粒径が0.1μm～2.0μm程度となり、かつその形状が球状となる。この粒径、形状は発光特性に優れた蛍光体層を形成するのに適している。

【0059】

なお、これら赤色蛍光体は空气中で焼成するため、酸素欠陥が少なくしたがって、水や炭化水素系ガスの吸着も少ない。

【0060】

なお、上述したPDP100の赤色の蛍光体層110Rについては、従来用いられてきた蛍光体を用い、Gについては、表面が正に帯電した $Zn(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn$ 、 $Mg(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn$ 、 $Ca(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn$ 、 $Sr(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Eu$ 、 Mn のアルミニウムを含有するスピネル系の緑色蛍光体と、同じく(+)帯電を有する $(Y_{1-x}Gd_x)BO_3:Tb$ 、 $(Y_{1-x}Gd_x)Al_3(BO_3)_4:Tb$ 、 $(Y_{1-x}Gd_x)Al_3(BO_3)_4:Tb$ 、 $(Y_{1-x}Gd_x)Al_3(BO_3)_4:Ce$ 、 $Y_3Al_3Ga_2O_{12}:Tb$ のイットリア含有の緑色蛍光体を用い、Bについては、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ あるいは $BaS rAl_{10}O_{17}:Eu$ を使用した。特に、従来の $Zn_2SiO_4:Mn$ 緑色蛍光体は、本発明の緑色蛍光体と比べて、負に帯電しているため、蛍光体工程中でノズルの目づまりが起りやすく、また緑色を発光させた時の輝度は低下する傾向があったが、本発明にかかる製造方法により製造された緑色蛍光体を使用すれば、緑色セルの蛍光体塗布工程中でのノズルの目づまりがなく、またパネルの色ずれや輝度劣化及びアドレス放電ミスも起こらない。したがって、白表示の

時の輝度を上げることができる。

【0061】

以下、本発明のプラズマディスプレイ装置の性能を評価するために、上記実施の形態に基づくサンプルを作製し、そのサンプルについて性能評価実験を行った。

【0062】

作製した各プラズマディスプレイ装置は、42インチの大きさを持ち（リブピッチ $150\mu\text{m}$ のHD-TV仕様）、誘電体ガラス層の厚みは $20\mu\text{m}$ 、MgO保護層の厚みは $0.5\mu\text{m}$ 、表示電極と表示スキャン電極の間の距離は 0.08mm となるように作製した。また、放電空間に封入される放電ガスは、ネオンを主体にキセノンガスを5%以上90%以下で混合したガスであり、放電ガスとして 66.5KPa の圧力で封入したものである。

【0063】

サンプル1～6のPDPに用いる蛍光体粒子には、正に帯電するスピネル系の $\text{M}_{1-a}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4:\text{Mn}_a$ （ただし、MはZn、Mg、Ca、Srの内のいずれか）緑色蛍光体と、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 青色蛍光体と、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 赤色蛍光体とを用いた。また、それぞれのa、xの値及びMの種類を表1に示す。

【0064】

サンプル7～13のPDPに用いる蛍光体粒子には、正に帯電するスピネル系の $\text{M}_{1-a}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4:\text{Mn}$ （ただし、MはZn、Mg、Ca、Srの内のいずれか）とイットリア系の $(\text{Y}_{1-b-y}\text{Gd}_b)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}_y$ 、 $(\text{Y}_{1-b-y}\text{Gd}_b)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}_y$ 、 $(\text{Y}_{1-b-y}\text{Gd}_b)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}_y$ 、 $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_a)_3(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_5\text{O}_{12}:\text{Tb}_y$ 及び $(\text{Y}_{1-b-y}\text{Gd}_b)\text{BO}_3:\text{Tb}_y$ の緑色蛍光体との混合蛍光体と、 $\text{BaSrMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ 青色蛍光体と、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 赤色蛍光体とを用いた。また、それぞれのa、x、b、yの値及びMの種類を表1に示す。

【0065】

サンプル14～19（比較例）のPDPに用いる緑色には、従来例の Zn_2S

$\text{i O}_4:\text{Mn}$ 、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{17}:\text{Mn}$ 、 $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Eu}$ 、 Mn 、 $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ の内のいずれか一種が入った蛍光体を、青色蛍光体には $\text{BaSrAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$ を、赤色蛍光体には $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ を用いたパネルである。それぞれの蛍光体組成を表 1 に示す。

【0066】

【表 1】

試料番号	緑色蛍光体の種類と組合せ	青色蛍光体の種類	赤色蛍光体の種類
1	$\text{Zn}_{1-a}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4:\text{Mn}_a$ $a=0.01, x=0.5$	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$	$(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$
2	$\text{Zn}_{1-a}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4:\text{Mn}_a$ $a=0.02, x=1.0$	"	"
3	$\text{Ca}_{1-a}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4:\text{Mn}_a$ $a=0.04, x=0.1$	"	"
4	$\text{Mg}_{1-a}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4:\text{Mn}_a$ $a=0.03, x=0.5$	"	"
5	$\text{Zn}_{1-a}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4:\text{Mn}_a$ $a=0.03, x=1$	$(\text{Ba}, \text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$
6	$\text{Sr}_{1-a}(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_4:\text{Mn}_a$ $a=0.03, x=1$	"	"
7	試料番号 1 と $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_y)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}_y$ $a=0, x=0.1, y=0.02$ の混合 (比率 45:55)	"	"
8	試料番号 2 と $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_y)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}_y$ $a=0.5, x=0.5, y=0.3$ の混合 (比率 45:50)	"	"
9	試料番号 3 と $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_y)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Ce}_y\text{Tb}_y$ $a=0.9, x=1, y=0.02$ の混合 (比率 50:50)	"	"
10	試料番号 4 と $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_y)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}_y$ $a=0, x=1, y=0.4$ の混合 (比率 40:60)	"	"
11	試料番号 5 と $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_y)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3(\text{BO}_3)_4:\text{Tb}_y$ $a=0.5, x=0.8, y=0.1$ の混合 (比率 40:60)	"	"
12	試料番号 6 と $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_y)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{O}_{12}:\text{Tb}_y$ $a=0.5, x=1, y=0.03$ の混合 (比率 30:60)	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$	$(\text{Y}, \text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$
13	試料番号 4 と $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_y)\text{BO}_3:\text{Tb}_y$ $a=0.5, y=0.03$ の混合 (比率 40:60)	"	"
14*	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$ と $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_y)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{BO}_3:\text{Tb}_y$ $a=0.5, x=1, y=0.03$ の混合 (比率 50:50)	"	"
15*	$\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ と $(\text{Y}_{1-a-y}\text{Gd}_y)(\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x)_3\text{BO}_3:\text{Tb}$ $a=0.5, x=1, y=0.03$ の混合 (比率 50:50)	"	"
16*	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$	"	"
17*	$\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Mn}, \text{Eu}$	"	"
18*	$\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$	"	"
19*	$\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$ と $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ の混合 (比率 50:50)	"	"

* 試料番号 14~19 は比較例

【0067】

(実験1)

作製されたサンプル1～13及び比較サンプル14～19について、先ず作製した緑色蛍光体をグローオフ法を用いて還元鉄粉に対する帯電量を調べた(照明学会誌 第76巻第10号 平成4年 PP16～27)。

【0068】

その結果 $Zn_2SiO_4:Mn$ が含まれるサンプル14、16は、負に帯電しているがそれ以外のサンプルは正に帯電していた。

【0069】

(実験2)

作製したパネル中の蛍光体(青、緑、赤)を取り出し、水、CO、CO₂あるいは炭化水素の吸着量をTDS(昇温脱離ガス質量分析法)にて測定した。資料は作製したパネル内の蛍光体100ミリグラム(mg)を採取し、それを室温から600℃まで昇温して、出てきた水及び炭化水素系ガスの総量を測定し、サンプル1の水及び炭化水素系ガスの量を1と規格化し、サンプル2～19の水及び炭化水素系ガスの量とを相対比較した。

【0070】

(実験3)

パネル製造工程後のパネルの輝度(全白、緑、青、赤)及び色温度を輝度計を用いて測定した。

【0071】

(実験4)

パネルを点灯した時の全白表示時の輝度劣化、色温度測定は、PDPに電圧175V、周波数200kHzの放電維持パルスを500時間連続して印加し、その前後におけるパネル輝度色温度を測定し、そこから輝度劣化変化率($\frac{\text{印加後の輝度}-\text{印加前の輝度}}{\text{印加前の輝度}} \times 100$)と色温度の変化率を求めた。また、アドレス放電時のアドレスミスについては画像を見てちらつきがあるかないかで判断し、1ヶ所でもあればありとしている。

【0072】

これら実験 1～4 の緑色の輝度及び輝度劣化変化率、アドレスミスの有無についての結果を表 2 に示す。

【0073】

【表 2】

試料番号	蛍光体の水及び炭化水素の吸着量比(100mg中)		放電維持電圧185V, 200kHz 1000時間後のパネルの輝度変化率(%)				185V, 200kHzの放電維持パルス1000時間印加後の緑色の輝度変化率(%)				アドレスミスの有無			
	水	炭化水素	Xe5%	Xe10%	Xe20%	Xe60%	Xe5%	Xe10%	Xe20%	Xe60%	Xe5%	Xe10%	Xe20%	Xe60%
1	1	1	-25	-24	-24	-22	-23	-22	-21	-2	なし	なし	なし	なし
2	1.1	1.3	-29	-27	-25	-23	-27	-25	-23	-21	"	"	"	"
3	1.2	1.2	-3	-29	-27	-26	-29	-25	-21	-19	"	"	"	"
4	1.1	1.2	-31	-3	-28	-25	-3	-27	-24	-16	"	"	"	"
5	0.9	0.8	-23	-23	-25	-22	-22	-21	-24	-18	"	"	"	"
6	1.1	1	-26	-25	-25	-23	-24	-23	-23	-20	"	"	"	"
7	0.8	0.7	-22	-24	-21	-2	-2	-22	-20	-17	"	"	"	"
8	0.6	0.7	-2	-19	-18	-15	-18	-16	-15	-12	"	"	"	"
9	0.7	0.5	-21	-2	-2	-18	-19	-17	-17	-15	"	"	"	"
10	0.6	0.6	-19	-18	-16	-15	-18	-15	-13	-10	"	"	"	"
11	0.7	0.8	-22	-2	-21	-18	-19	-17	-18	-16	"	"	"	"
12	0.7	0.6	-22	-19	-18	-16	-18	-17	-16	-11	"	"	"	"
13	0.5	0.6	-15	-16	-14	-13	-12	-13	-12	-1	"	"	"	"
14*	2.4	2.8	-4.1	-4	-3.8	-3.5	-4	-2.8	-3.5	-3.3	あり	あり	あり	あり
15*	2.4	2.8	-4.6	-4.5	-4.3	-4.1	-4.3	-4.2	-4.1	-3.9	なし	"	"	"
16*	2.5	2.8	-4.8	-4.6	-4.7	-4.5	-4.5	-4.3	-4.6	-4.2	あり	"	"	"
17*	3.2	3.4	-5.4	-5.3	-5.3	-5.2	-5.2	-5	-5.1	-5.1	なし	"	"	"
18*	4.2	4.1	-5.9	-5.6	-5.5	-5.1	-5.5	-5.2	-5	-5	"	"	"	"
19*	4	4.2	-5.1	-5.2	-5.3	-5	-4.9	-5	-5.1	-4.8	"	"	"	"

* 試料番号14～19は比較例

【0074】

表2に示すように、比較サンプル14、15、16、17、18、19における緑色蛍光体は、サンプル14が、 $Zn_2SiO_4:Mn$ と $(Y, Gd)BO_3:Tb$ の組み合わせ、サンプル15が $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ と $(Y, Gd)BO_3$ の組み合わせ、サンプル16が $Zn_2SiO_4:Mn$ 、サンプル17が $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu, Mn$ 、サンプル18が $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ 、サンプル19が $BaAl_{12}O_{17}:Mn$ と $LaPO_4:Tb$ の組み合わせで、青色蛍光体に $BaSrMgAl_{10}O_{17}:Eu$ を使用したサンプルである。そのためこれらの蛍光体に水や炭化水素系ガスが多く吸着している。特に、水の吸着が本発明の実施の形態と比較して3～7倍多く、絶対量は水の $1/5 \sim 1/10$ であるが、炭化水素も3～6倍多くなっている。

【0075】

したがって、比較例14～19は放電中（駆動中）緑色や青色の輝度の低下が大きく低下し、Xe分圧が10%を超えると特にアドレスミスが多発する。特に、サンプル16、18は緑色に $Zn_2SiO_4:Mn$ 、 $BaAl_{12}O_{17}$ を単独で使っているため、水や炭化水素の吸着が多く、アドレスミスや紫外線（147nm）や放電維持パルスによる輝度劣化が特に大きい。

【0076】

これに対し、サンプル1～13の緑色、青色、赤色の組み合わせパネルはすべて、紫外線（147nm）や維持放電パルスによる各色の輝度変化率が少なく、従って色温度の低下やアドレスミスあるいは蛍光体塗布時のノズルの目づまりもない。これは、従来の水や炭化水素が吸着し易い緑色蛍光体に変えて、Alを含有する、スピネル結晶構造の $M_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn$ あるいは、Yを含有する $(Y_{1-b-y}Gd_b)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Tb_y$ 、 $(Y_{1-b-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Ce_y, Tb_y$ 、 $(Y_{1-a-y}Gd_y)_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}:Tb_y$ 、 $(Y_{1-b-y}Gd_b)BO_3:Tb_y$ の単独で、または混合して使用することで、パネル中の水や炭化水素の発生が抑制され、放電による輝度劣化や、MgOの変質によるアドレスミスがなくなったためである。

【0077】

【発明の効果】

以上述べてきたように本発明によれば、各色蛍光体結晶の帯電状態を正にし、特に緑色蛍光体に水分や炭化水素の吸着の少ないAlや、Yを母体とするスピネル系やイットリア系の蛍光体粒子で、緑色蛍光体層を構成することによって、パネル中のXe分圧が高くなっても、パネルの輝度及び色温度の低下がなく、アドレスミスのない、信頼性の高いパネルを実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施の形態によるPDPの前面ガラス基板を除いた状態を示す平面図

【図2】

同じくPDPの画像表示領域の構造を示す斜視図

【図3】

本発明の一実施の形態によるプラズマディスプレイ装置を示すブロック図

【図4】

本発明のPDPの画像表示領域の構造を示す断面図

【図5】

本発明において、蛍光体層を形成する際に用いるインキ塗布装置の概略構成図

【符号の説明】

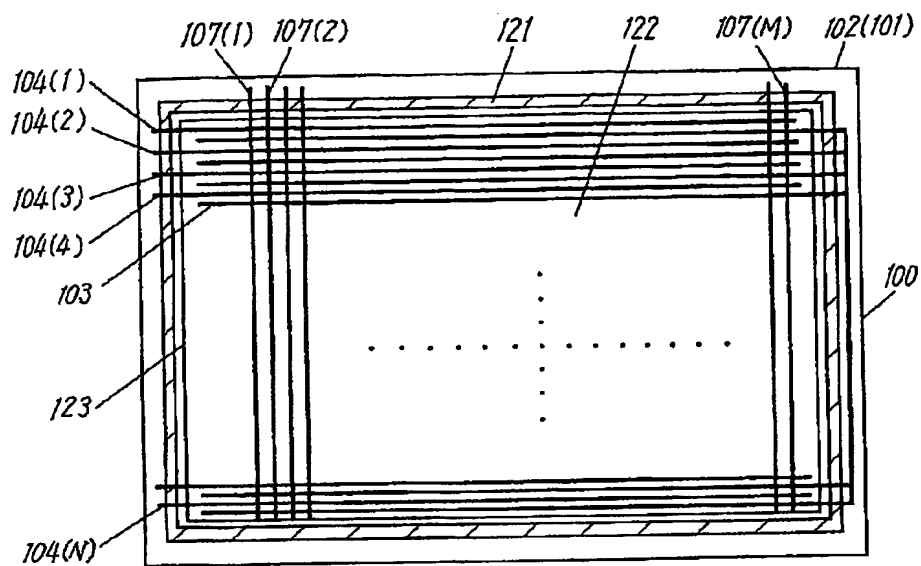
- 100 PDP
- 101 前面ガラス基板
- 103 表示電極
- 104 表示スキャン電極
- 105 誘電体ガラス層
- 106 MgO保護層
- 107 アドレス電極
- 108 誘電体ガラス層
- 109 隔壁
- 110R 蛍光体層（赤）
- 110G 蛍光体層（緑）

1 1 0 B 蛍光体層（青）

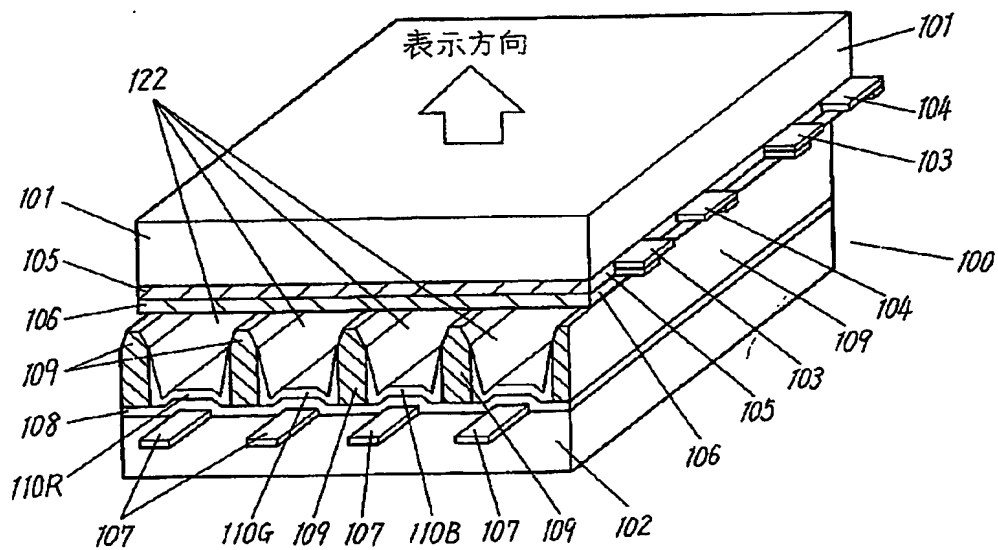
1 2 2 放電空間

【書類名】 図面

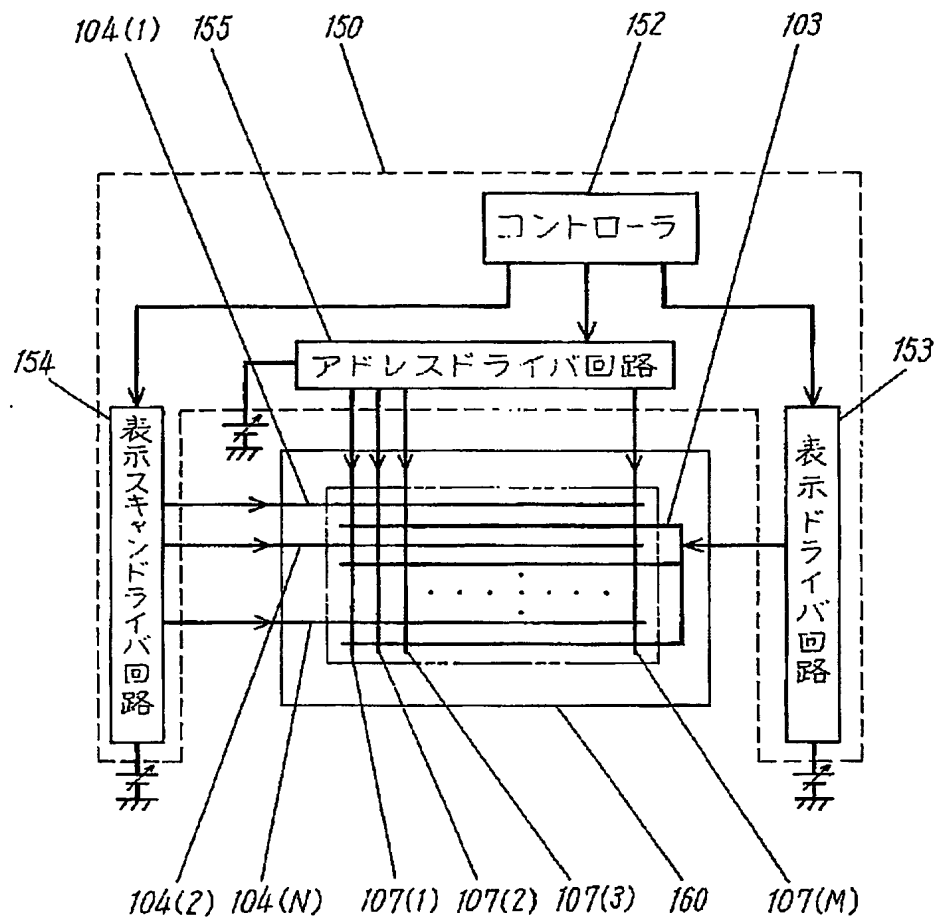
【図 1】



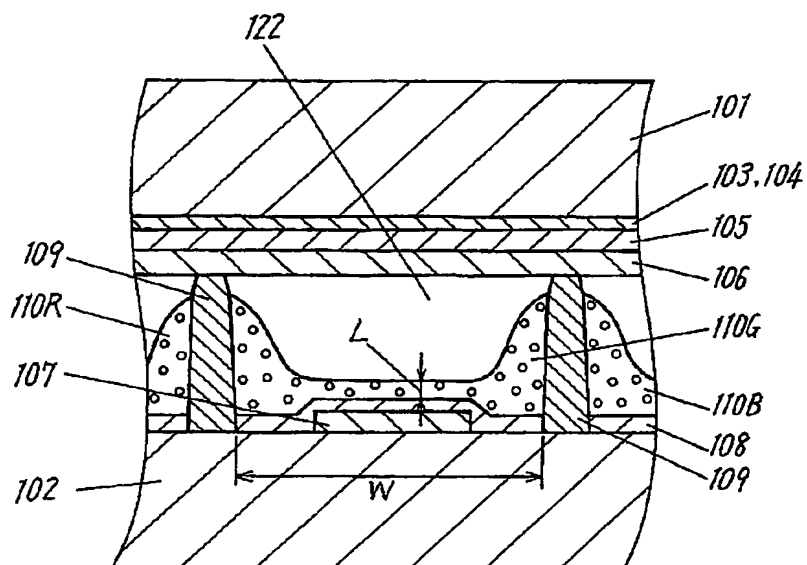
【図 2】



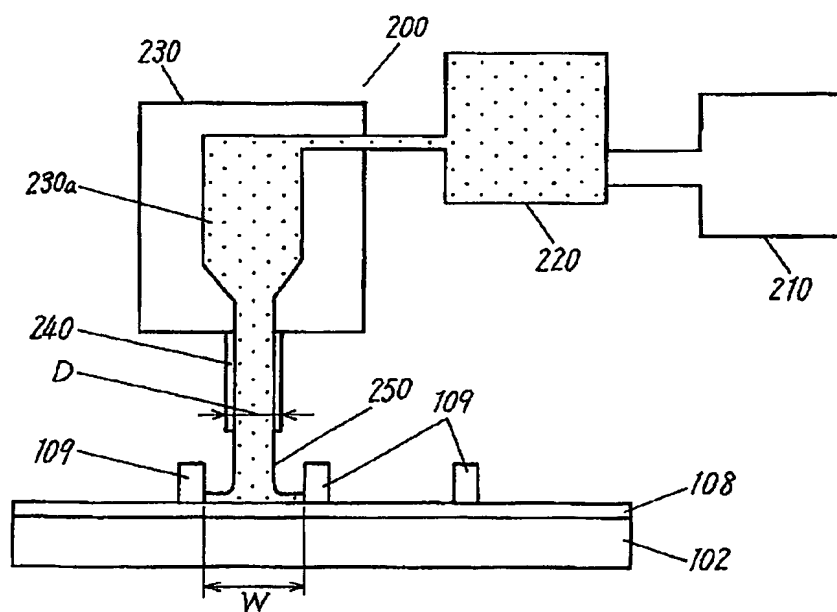
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 帯電をすべて正にするとともに、水、一酸化炭素、炭酸ガスあるいは炭化水素の吸着や反応の少ない緑色蛍光体を備えたプラズマディスプレイ装置を提供する。

【解決手段】 プラズマディスプレイ装置において、一般式 $M_{1-a}(Ga_{1-x}Al_x)_2O_4:Mn_a$ (ただし、MはZn、Mg、Ca、Srの内のいずれか一種)、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Tb_y$ 、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)(Ga_{1-x}Al_x)_3(BO_3)_4:Ce_y, Tb_y$ 、一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)BO_3:Tb_y$ または一般式 $(Y_{1-a-y}Gd_a)_3(Ga_{1-x}Al_x)_5O_{12}:Tb_y$ の中から選ばれる少なくとも一種からなる緑色蛍光体により緑色蛍光体層を構成した。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 1 8 6 8 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 8 日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
氏 名	松下電器産業株式会社